

HERRAMIENTAS PARA LA CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE SISTEMAS TERNARIOS EN DESTILACIÓN

CÉSAR AUGUSTO SÁNCHEZ*
LIBARDO ESTUPIÑÁN**
MARIO ANDRÉS SALAZAR***

RESUMEN

En este trabajo se presentan herramientas numéricas novedosas, fundamentadas en la teoría de los métodos de continuación por homotopía, para la solución de problemas del equilibrio de fases pertinentes en la caracterización termodinámica de las mezclas ternarias. El aporte principal es la estrategia para transformar los problemas del equilibrio de fases en homotopías termodinámicas que pueden resolverse con los métodos de continuación. Se ilustran algunas situaciones complejas, pero típicas en procesos de destilación azeotrópica y extractiva, acerca de la localización de los azeótropos, la clasificación de las regiones de volatilidad y la envolvente líquido-líquido-vapor.

PALABRAS CLAVE: métodos de continuación por homotopía; equilibrio de fases; destilación.

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION TOOLS OF TERNARY SYSTEMS IN DISTILLATION

ABSTRACT

Innovative numerical tools are presented in this paper, based on the theory of homotopy continuation methods, for the solution of phase equilibrium problems, pertinent in the thermodynamic characterization of ternary mixtures. The main contribution is the strategy to transform phase equilibrium problems in thermodynamic homotopies that can be solved with the continuation methods. Some complex but typical situations are illustrated

* Ingeniero Químico, Magíster (c) en Ingeniería Química e Investigación y Docente Investigador, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de América. Bogotá, Colombia. cesar.sanchez@profesores.uamerica.edu.co

** Ingeniero Químico y miembro del Grupo de Investigación en Procesos de Separación no Convencionales (GPS), Universidad de América. Bogotá, Colombia. libardoestupian@yahoo.com

*** Ingeniero Químico y miembro del Grupo de Investigación en Procesos de Separación no Convencionales (GPS), Universidad de América. Bogotá, Colombia. andres131987@hotmail.com

in processes of azeotropic and extractive distillation, related to the location of azeotropes, the classification of the volatility regions and the liquid-liquid-vapor envelope.

KEY WORDS: homotopy continuation methods; phase equilibrium; distillation.

FERRAMENTAS PARA A CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE SISTEMAS TERNÁRIOS EM DESTILAÇÃO

RESUMO

Neste trabalho se apresentam ferramentas numéricas novedosas, fundamentadas na teoria dos métodos de continuação por homotopia, para a solução de problemas do equilíbrio de fases pertinentes na caracterização termodinâmica das misturas ternárias. O aporte principal é a estratégia para transformar os problemas do equilíbrio de fases em homotopias termodinâmicas que podem resolver-se com os métodos de continuação. Ilustram-se algumas situações complexas, mas típicas em processos de destilação azeotrópica e extrativa, acerca da localização dos azeótipos, a classificação das regiões de volatilidade e a envolvente líquido-líquido-vapor.

PALAVRAS-CÓDIGO: métodos de continuação por homotopia; equilíbrio de fases; destilação.

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos cortos de diseño de procesos de destilación, conocidos en la literatura rusa como “análisis de la estática”, combinan las restricciones impuestas por el equilibrio de fases y la conservación de la materia para generar estructuras de separación termodinámicamente factibles y desechar las estructuras imposibles (Petlyuk y Danilov, 2000; Giessler *et al.*, 2001; Kiva, Hilmen y Skogestad, 2003; Petlyuk, 2004). El punto de partida de estos métodos es la caracterización termodinámica, resumida en la construcción de los siguientes elementos geométricos: a) Localización de todos los azeótipos del sistema; b) Trazado de las líneas de destilación (o las líneas de residuo) e identificación de las regiones de destilación; c) Trazado de las envolventes líquido-líquido y líquido-líquido-vapor (localización de las regiones de miscibilidad parcial); y d) Trazado de las líneas de volatilidad constante (isovolatilidad). A partir de la caracterización termodinámica y las ideas del análisis de la estática se determinan las regiones de composición de productos, las limitantes a la separación y los esquemas tecnológicos (Pham y Doherty, 1990a, 1990b; Petlyuk y Danilov, 2000).

Las curvas de volatilidad igual a la unidad revisten una notable relevancia. Son empleadas para la determinación de la región de los posibles alimentos a una columna de destilación extractiva. Como pasan por todos los azeótipos (homogéneos y heterogéneos), pueden usarse para su localización. Aportan elementos de juicio en el proceso de selección de solventes (Kiva, Hilmen y Skogestad, 2003; Petlyuk, 2004).

Las envolventes relacionadas con el equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) y el equilibrio líquido-líquido (ELL) son esenciales durante la configuración de una columna de destilación azeotrópica heterogénea porque definen las posibles especificaciones de pureza para el diseño (Cairns y Furzer, 1990; Pham y Doherty, 1990b; Widagdo y Seider, 1996).

Con excepción de las líneas de residuo y las líneas de destilación, en la literatura consultada no se encuentran detalles acerca de la construcción y el trazado de las líneas de volatilidad y las envolventes. Aunque en los libros de texto (por ejemplo: Henley y Rosen, 1979; Henley y Seader, 1988; Petlyuk, 2004) y en los artículos consultados (como Bausa y Marquardt, 2000; Serafimov y Pisarenko, 2004;



Steyer, Flockerzi y Sundmacher, 2005; Jalali, Seader y Khalegi, 2008), se representan algunas envolventes y curvas de isovolatilidad, el problema de cómo construirlas no se discute. Dado que estos elementos son el soporte para aplicar las ideas del diseño conceptual en procesos de destilación, resulta pertinente realizar un esfuerzo en la investigación de las estrategias numéricas para el trazado de estas curvas.

En este trabajo se presentan herramientas numéricas novedosas aplicables a mezclas ternarias, fundamentadas en los métodos de continuación por homotopía (MCH) (Allgower y Georg, 1990) para el trazado de las envolventes asociadas con los equilibrios LL, LLV y las líneas de isovolatilidad. El aspecto central de la propuesta consiste en transformar las ecuaciones que muestran los problemas del equilibrio de fases en el conjunto de ecuaciones que representan la ecuación de Davidenko (Davidenko, 1953). Después de esto, el trazado de la trayectoria se lleva a cabo aplicando la teoría de los métodos de continuación, campo en el que se dispone de algoritmos robustos para integrar la ecuación de Davidenko (Lin, Seader y Wayburn, 1987; Allgower y Georg, 1990).

En la literatura se encuentran fundamentalmente dos maneras de aplicar los MCH: a) Las homotopías matemáticas que emplean un parámetro artificial y una función auxiliar, como es el caso de las homotopías de Newton y de punto fijo, y se orientan a resolver un conjunto no lineal de ecuaciones algebraicas (Seydel y Hlavacek, 1987; Allgower y Georg, 1990). b) Las homotopías físicas o deformaciones, que emplean como parámetro una de las variables naturales del problema, no requieren función auxiliar y se orientan a investigar las soluciones de un conjunto de ecuaciones algebraicas frente a la variación de un parámetro (Allgower y Georg, 1990; Yermakova y Anikeev, 2005). Una vez formulada una homotopía, independiente de su tipo, puede ser transformada en la ecuación de Davidenko y tratada con la teoría de los métodos de continuación. Por lo tanto, las trayectorias que corresponden a las homotopías matemáticas y a las deformaciones pueden calcularse

con las mismas técnicas. Las trayectorias asociadas con las deformaciones tienen sentido físico durante todo su dominio, no ocurre lo mismo con las homotopías matemáticas donde el trazado de la trayectoria representa un movimiento hacia el problema con pleno significado físico. Para establecer con claridad la diferencia entre una homotopía matemática y una deformación, considérese, por ejemplo, el conjunto de ecuaciones que constituyen el modelo matemático de una columna de destilación. Una homotopía matemática permite calcular una solución del sistema para un conjunto de especificaciones determinado. Una deformación permite calcular los cambios en la solución del sistema, frente a la variación de una de las variables (verbigracia, el reflujo).

La solución de problemas en ingeniería química empleando homotopías recibió gran atención en la década de los ochenta, en particular en el área de simulación de columnas y secuencias de columnas en procesos de destilación (Vickery y Taylor, 1986; Kovach, 1987; Lin, Seader y Wayburn, 1987). En la última década el interés se renovó en el área del equilibrio de fases (Wasylikiewicz, Doherty y Malone, 1999; Maier, Brennecke y Stadtherr, 2000; Bruggemann *et al.*, 2004; Yermakova y Anikeev, 2005; Radulescu *et al.*, 2009).

El punto importante en el presente trabajo no consiste en la solución de la ecuación Davidenko, sino en las manipulaciones necesarias para transformar el trazado de las líneas de isovolatilidad y las envolventes LL y LLV en una deformación. En este sentido, proponemos nuevas maneras de llegar a la ecuación de Davidenko.

La presentación de las ideas se divide en dos secciones. En la primera, se ilustra el problema de Davidenko y la forma en que algunos cálculos del equilibrio de fases, necesarios para la caracterización termodinámica, pueden transformarse en este problema. En la segunda sección, se presentan tres ejemplos concretos, revisando la caracterización termodinámica para los sistemas ternarios: a) ácido acético-amilalcohol-amilacetato, b) agua-ácido acético-amilacetato y c) acetona-agua-fenol.

2. TRANSFORMACIÓN DE LOS PROBLEMAS DEL EQUILIBRIO DE FASES EN LA ECUACIÓN DE DAVIDENKO

El problema central de los métodos de continuación por homotopía fue propuesto por Davidenko (1953): se trata de trazar una curva paramétrica implícita, teniendo como parámetro la longitud de arco de la curva; los valores de las variables sobre la trayectoria de la curva corresponden a la solución de un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.

Para ilustrar en qué consiste el problema de Davidenko, se considera la formulación vectorial de un sistema de m ecuaciones en $m+1$ variables:

$$H(X(t), t) = 0 \tag{1}$$

Donde H es un vector de funciones de dimensión m , $X(t)$ es un vector de variables de dimensión m , y t es el parámetro natural del problema (otra variable). El sistema de ecuaciones en (1) ofrece diferentes soluciones dependiendo de los valores que tome el parámetro. Trazar la curva paramétrica $X(t)$ es el propósito de los métodos de continuación.

La teoría más general de los métodos de continuación se encuentra soportada en el cambio de parámetro en la ecuación (1) para emplear la longitud de arco en lugar de la variable natural t . Existen ventajas en este cambio, principalmente, el tratamiento de los puntos de retorno y la existencia de métodos robustos para trazar la curva en términos de la longitud de arco. Para realizar el cambio de parámetro definimos el vector aumentado Z , de dimensión $m+1$:

$$Z = [X^T, t]^T \tag{2}$$

El superíndice T es el operador de la matriz transpuesta. Los diferentes valores que puede tomar el vector aumentado pueden obtenerse a partir de la longitud de arco. Si S es la longitud de arco, la expresión (1) podría enunciarse de otra manera:

$$H(Z(S)) = 0 \tag{3}$$

De acuerdo con la ecuación (3), todas las variables en Z dependen de la longitud de arco, incluido el parámetro natural que originalmente tiene el conjunto de ecuaciones. Esto es observable con facilidad en la forma diferencial de la ecuación:

$$\frac{\partial H}{\partial Z} \frac{dZ}{dS} = 0 \tag{4}$$

Por otra parte, Allgower y Georg (1990) muestran que el vector tangente a la curva paramétrica $Z(S)$ tiene norma unitaria:

$$\left\| \frac{dZ}{dS} \right\| = 1 \tag{5}$$

En la literatura sobre el tema (Allgower y Georg, 1990), las ecuaciones (4) y (5) se presentan en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial H}{\partial Z} \\ \left[\frac{dZ}{dS} \right]^T \end{bmatrix} \frac{dZ}{dS} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{6.1}$$

Con las condiciones iniciales:

$$H(Z(S=0)) = 0 \tag{6.2}$$

La solución de las ecuaciones (6.1) con la condición (6.2) constituye el problema de Davidenko y el tema central de la teoría de los métodos de continuación.

El punto importante en el presente trabajo no consiste en la solución de la ecuación (6.1), sino en las manipulaciones necesarias para transformar los problemas del equilibrio de fases en la ecuación de Davidenko por medio de una homotopía física. A continuación se ilustran los formalismos necesarios para lograr esto en el caso de las curvas de volatilidad constante y la envolvente líquido-líquido-vapor.



2.1 Líneas de volatilidad constante

Una línea de volatilidad constante (isovolatilidad) en el espacio de concentración es una línea donde todos los puntos representan las mezclas que “ebullen” con igual valor de volatilidad relativa. La volatilidad del componente i respecto del componente j está definida con base en los coeficientes de distribución (Petlyuk, 2004):

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (7)$$

Sobre una curva de volatilidad constante en un sistema homogéneo se cumplen las ecuaciones del equilibrio líquido-vapor (ELV) y la restricción de isovolatilidad. Con propósitos numéricos se escriben como funciones de discrepancia:

$$h_m = y_m - K_m x_m, \quad m = 1, 2, 3 \quad (8.1)$$

$$h_4 = 1 - y_1 - y_2 - y_3 \quad (8.2)$$

$$h_5 = 1 - x_1 - x_2 - x_3 \quad (8.3)$$

$$h_6 = \frac{K_i}{K_j} - \alpha_{i,j} \quad (8.4)$$

Las variables intensivas involucradas en esta situación son: la temperatura T , la presión p , la volatilidad $\alpha_{i,j}$, las fracciones molares del vapor (y_1, y_2, y_3) y del líquido (x_1, x_2, x_3). Para la manipulación, se define la siguiente función y su variable, en forma vectorial:

$$H(\lambda) = \left[\{h_m\}_{m=1}^6 \right]^T = 0 \quad (9.1)$$

$$\lambda = \left[x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3, T, p, \alpha_{i,j} \right]^T \quad (9.2)$$

Nueve variables y seis funciones configuran un problema con tres grados de libertad. Las funciones en (8.1) corresponden al ELV; las funciones (8.2) y (8.3), a las sumas de las fracciones molares en el vapor y el líquido, respectivamente; y la función (8.4), a la restricción de volatilidad constante. Para generar las ecuaciones de Davidenko es necesario un problema con un grado de libertad y, por ello, son

necesarias dos especificaciones. Como el análisis de la estática se realiza a presión constante, las especificaciones obvias son: el valor de la volatilidad y la presión. El parámetro natural se elige entre una de las fracciones molares del líquido. Por ejemplo, tomando como parámetro de continuación la fracción molar del primer componente, la expresión (8) se puede enunciar como una homotopía termodinámica:

$$H(X(x_1), x_1) = 0 \quad (10)$$

Donde:

$$X = [x_2, x_3, y_1, y_2, y_3, T] \quad (11)$$

Al comparar la ecuación (10) con la (1) es claro que pueden generarse las ecuaciones de Davidenko dando a la ecuación (10) el mismo tratamiento que a la (1). Por lo tanto, las curvas de volatilidad constante pueden trazarse al integrar la ecuación de Davidenko asociada con la ecuación (8).

La elección del parámetro se encuentra dictada por la conveniencia. La curva es independiente del parámetro. Desde el punto de vista puramente matemático, cambiar el parámetro (como ejemplo, elegir la temperatura en lugar de la fracción molar del primer componente en la fase líquida) equivale a intercambiar dos columnas en la matriz de coeficientes del sistema en (6.1): la última y la asociada al nuevo parámetro. La consecuencia de esto es que el “Newton corrector” queda formulado en otras variables, dando origen a diferentes problemas característicos. En la literatura consultada no se encuentra un estudio en relación con las ventajas o desventajas que se generan en función de la elección del parámetro. Sin embargo, es claro que el parámetro se encuentra relacionado con las especificaciones básicas que requiere la solución del problema que se está deformando. Por ejemplo, Yermakova y Anikeev (2005), en la investigación de los múltiples estados estacionarios de un CSTR, eligieron como parámetro el tiempo de residencia, porque en relación a éste son observables los estados estacionarios.

2.2 Envoltente líquido-líquido-vapor y la línea de vapor

La línea de vapor se encuentra constituida por las composiciones de todos los vapores en equilibrio con dos fases líquidas a una presión específica (Storonkin y Smirnova, 1963; Pham y Doherty, 1990a, 1990b). Las posibles composiciones de los dos líquidos en equilibrio determinan la envoltente líquido-líquido-vapor (LLV). Las mezclas líquidas que se encuentran en la región contenida por la envoltente son materialmente inestables y se separan en dos fases líquidas. El cálculo del punto de burbuja de una de estas mezclas requiere el conjunto de relaciones indicado a continuación (Henley y Rosen, 1979; Henley y Seader, 1988):

$$h_m = z_m - (1 - \psi) x_m^R - \psi x_m^E \quad m = 1, 2, 3 \quad (12.1)$$

$$h_{m+3} = y_m - K_m^E x_m^E \quad m = 1, 2, 3 \quad (12.2)$$

$$h_{m+6} = x_m^E - K_m^{l-l} x_m^R \quad m = 1, 2, 3 \quad (12.3)$$

$$h_{10} = 1 - x_1^R - x_2^R - x_3^R \quad (12.4)$$

$$h_{11} = 1 - x_1^E - x_2^E - x_3^E \quad (12.5)$$

$$h_{12} = 1 - y_1 - y_2 - y_3 \quad (12.6)$$

Las variables intensivas involucradas son: fracciones molares de los componentes en la mezcla líquida global (z_1, z_2, z_3); fracciones molares de los componentes en la fase líquida llamada refinado (x_1^R, x_2^R, x_3^R); fracciones molares de los componentes en la fase líquida llamada extracto (x_1^E, x_2^E, x_3^E); fracciones molares de los componentes en el vapor (y_1, y_2, y_3); temperatura T ; presión p ; y el cociente entre la cantidad de extractos y la cantidad total de líquido llamado fracción de extracto (ψ). En cuanto al conjunto de funciones de discrepancia en (12): las relaciones (12.1) corresponden a los balances de materia para la fase líquida y muestran la separación

de la mezcla global en refinados y extractos; (12.2) se refiere al ELV cuando el líquido está constituido por la fase de extractos; (12.3) corresponde con el equilibrio líquido-líquido (ELL) entre refinados y extractos; (12.4), (12.5) y (12.6) corresponden respectivamente a la igualdad a la unidad de las sumas de las fracciones molares del refinado, el extracto y el vapor.

En este trabajo se propone trazar una curva de fracción de extractos constante para localizar la envoltente LLV y su línea de vapor, mediante la transformación del conjunto de ecuaciones en (12) en el problema de Davidenko. Las curvas de fracción de extracto constante también localizan el punto pliegue, porque terminan en él. La formulación vectorial es la siguiente:

$$H(\lambda) = \left[\{h_m\}_{m=1}^{m=12} \right]^T = 0 \quad (13.1)$$

$$\lambda = [z_1, z_2, z_3, y_1, y_2, y_3, x_1^E, x_2^E, x_3^E, x_1^R, x_2^R, x_3^R, T, p, \psi]^T \quad (13.2)$$

Quince variables y doce funciones originan una situación con tres grados de libertad. Para obtener las ecuaciones de Davidenko es necesario reducir los grados de libertad a uno. Para esto se especifican la presión p y la fracción de extracto (ψ). Al elegir como parámetro natural la fracción molar del primer componente en la mezcla global, se obtiene una homotopía termodinámica:

$$H(X(z_l), z_l) = 0 \quad (14.1)$$

$$X = [z_2, z_3, y_1, y_2, y_3, x_1^E, x_2^E, x_3^E, x_1^R, x_2^R, x_3^R, T]^T \quad (14.2)$$

De la misma manera que en el caso de las líneas de volatilidad, puede enunciarse lo siguiente: la solución del problema de Davidenko asociado con (13) es una curva de fracción de extractos constante y determina plenamente la línea de vapor y la envoltente LLV.



3. EJEMPLOS Y DISCUSIÓN

Para ilustrar la aplicación de las ideas se eligieron tres ejemplos representativos de situaciones que pueden tratarse o encontrarse en la práctica en el estudio de las posibles separaciones por destilación de una solución ternaria. El objetivo es caracterizar termodinámicamente estos sistemas mediante: a) cálculo de todos los azeótropos; b) trazado de las líneas de volatilidad igual a la unidad; c) determinación de la envolvente LLV y la línea de vapor.

El primer ejemplo tiene que ver con las soluciones de ácido acético-amilalcohol-amilacetato. Resulta interesante porque existe un azeótropo ternario tipo silla difícil de localizar solamente a partir de las líneas de destilación. Se muestra como el trazado de las curvas de volatilidad igual a la unidad localizan el azeótropo. El segundo ejemplo trata con las soluciones de agua-ácido acético-amilacetato y es importante aquí porque resulta representativo de la situación más común en el ELLV: una envolvente LLV del tipo I. Finalmente, el tercer ejemplo trata con las soluciones de acetona-agua-fenol, interesante porque presenta una envolvente LL del tipo isla, poco frecuente en la naturaleza y de la cual sólo se tienen reportes en sistemas ternarios.

Como los dos primeros ejemplos incluyen ácido acético, se empleó el método de Hayden y O'Connell (1975) con los parámetros de asociación y solvatación reportados por Prausnitz *et al.* (1980) para tener en cuenta la asociación del ácido; la no idealidad de la fase líquida se trata mediante el modelo NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) con los parámetros de interacción reportados por Chiang *et al.* (2002). Las ecuaciones de la presión de vapor fueron tomadas de Yaws (2003). El ejemplo 3 se abordó con la ecuación de Raoult modificada, calculando los coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC (Fredenslund, Jones y Prausnitz, 1975).

En la literatura consultada, la integración de la ecuación de Davidenko se lleva a cabo con métodos del tipo "predicor-corrector" (Lin, Seader y Wayburn, 1987; Allgower y Georg, 1990; Steyer,

Flockerzi y Sundmacher, 2005; Yermakova y Anikeev, 2005; Radulescu *et al.*, 2009). En particular, en la etapa de predicción se utiliza el método de Euler, y en la etapa de corrección, el de Newton-Raphson. Según la forma en la que se obtenga el vector tangente y se resuelva el sistema lineal asociado con la etapa de corrección, se tienen diferentes estrategias predictor-corrector.

El trazado de la curva paramétrica asociada con la ecuación de Davidenko requiere considerar la posibilidad de la existencia de puntos singulares a lo largo de la trayectoria. Pueden existir dos tipos de singularidades: a) los puntos de retorno y b) los puntos de bifurcación. En una singularidad el determinante de la matriz en (6.1) es nulo. Las estrategias de cálculo de un predictor-corrector en las vecindades de una singularidad son discutidas por Lin, Seader y Wayburn (1987) y Allgower y Georg (1990). Cuando el interés se encuentra en el trazado de las trayectorias y no en la localización de los puntos singulares, es posible aproximar la singularidad. Para lograr esto, las etapas de predicción y corrección son desarrolladas a partir de la descomposición ortogonal de Householder (Allgower y Georg, 1990; Kincaid y Cheney, 1991).

Las curvas de volatilidad constante y las envolventes se trazaron con una precisión numérica de 10^{-7} , quiere esto decir que la norma euclidiana del vector H en las ecuaciones (10) y (14.1) es menor o igual a este valor. En un computador con un procesador AMD Athlon 64 x 2 Dual Core 4800+ y 2,0 GB RAM, empleando en la implementación un lenguaje de programación interpretado, el tiempo de cómputo para alguna de las trayectorias estudiadas es inferior a los diez segundos.

3.1 Ejemplo 1: Ácido acético-amilalcohol-amilacetato

Este sistema ternario se puede originar en los procesos productivos de acetato de amilo (Duque *et al.*, 2009) y es pertinente aquí porque posee un azeótropo ternario del tipo silla, que es difícil de

localizar a partir de solamente las líneas de residuo o las líneas de destilación. Esto se manifiesta en la figura 1 donde se ilustran las cuatro regiones de destilación del sistema y cómo las trayectorias de destilación no cruzan por la composición de la solución azeotrópica.

Para localizar el azeótropo ternario se encuentra el punto de composición donde se cruzan las tres curvas de volatilidad igual a la unidad. Esta idea se ilustra en la figura 2 y es de carácter general: siempre es posible localizar los azeótropos ternarios con este procedimiento.

Las curvas de volatilidad constante proporcionan información adicional útil en el análisis y síntesis de procesos de destilación. Así, en la figura 2, las líneas de volatilidad igual a la unidad dividen el espacio de composiciones en seis regiones de acuerdo con diferentes órdenes para la volatilidad relativa. Para representar esto, se trazaron los vectores del ELV en cinco de las regiones. Pongamos por caso los vectores rojos: indican una región donde el orden de volatilidad es ácido > acetato > alcohol.

Las composiciones y temperaturas de los dos azeótropos se reportaron previamente en la literatura (Chiang *et al.*, 2002; Tang *et al.*, 2005). La tabla 1 muestra los valores obtenidos en este trabajo y los reportados por Tang *et al.* (2005); se observa una buena correspondencia.

3.2 Ejemplo 2: Agua-ácido acético-amilacetato

Esta mezcla tiene relevancia en la extracción de las soluciones diluidas de ácido acético en agua o en la destilación azeotrópica de las mismas soluciones, empleando como solvente el acetato de amilo. Se trae al caso para ilustrar la localización del punto de pliegue en un sistema con envolvente líquido-líquido de tipo I y una curva de vapor completamente en el interior de la binodal.

La estructura del mapa de curvas de residuo fue revisada por Chiang *et al.* (2002) en el contexto de la destilación reactiva y por Duque *et al.* (2009) en el contexto de la separación reactiva con membranas: existe una única región de destilación y un azeótropo binario heterogéneo entre el acetato y el agua (ver tabla 2). Sin embargo, la caracterización termodinámica se encuentra incompleta porque requiere: a) trazar la envolvente líquido-líquido-vapor, localizar el punto de pliegue y la línea de vapor; b) trazar las líneas de volatilidad constante y clasificar las regiones según su volatilidad.

Empleando la metodología descrita en la sección 2.2, se determinó la estructura del ELLV ilustrada en la figura 3. La línea de vapor se encuentra plenamente en el interior de la región heterogénea. En el caso de diseñar una columna con etapas homogéneas y sólo permitir la separación de fases líquidas en el decantador, no puede especificarse como pureza del vapor (que ingresa al condensador) una composición sobre la curva de vapor ni tampoco una cuyo vector de equilibrio asociado se encuentre totalmente dentro de la región de ELLV.

Con las ideas de la sección 2.1 se localizaron las curvas de volatilidad igual a la unidad y se clasificaron las subregiones de acuerdo con el orden de volatilidad de los componentes. La figura 4 muestra que, desde el punto de vista de la volatilidad, el espacio de concentraciones puede dividirse en tres subregiones. Es importante señalar que no existe la línea de volatilidad igual a la unidad para la pareja ácido acético-agua.

3.3 Ejemplo 3: acetona-agua-fenol

Resulta ser el caso más conocido en la literatura con relación a la binodal líquido-líquido del tipo isla. Bausa y Marquardt (2000) pusieron a prueba su estrategia para determinar la estabilidad material de los cálculos del equilibrio de fases en este sistema. Es relevante en el contexto actual, porque permite mostrar la capacidad de la estrategia presentada en el trabajo para trazar curvas cerradas.

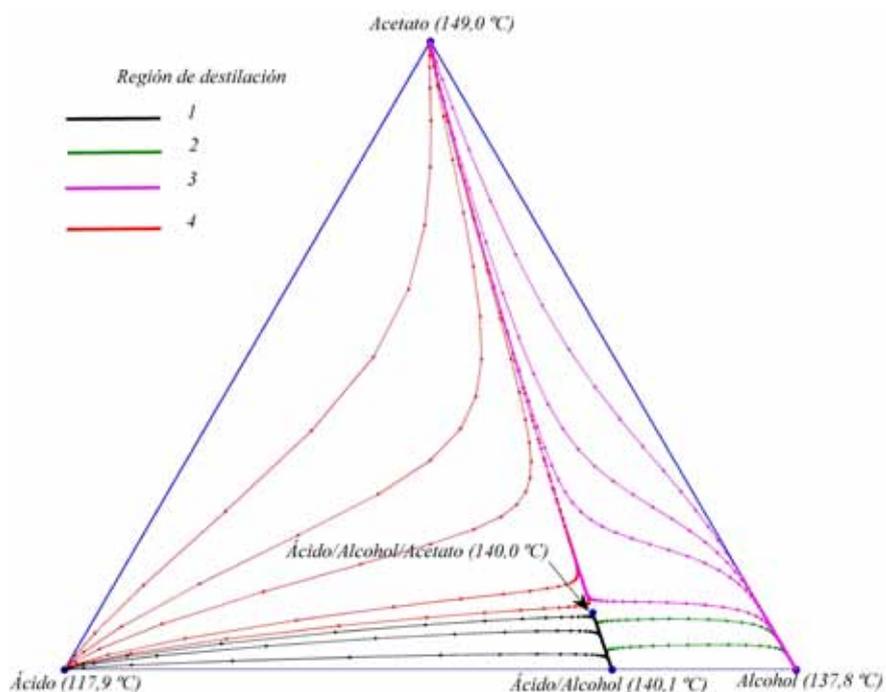


Figura 1. Líneas de destilación para el sistema ácido acético-pentanol-amilacetato a 101,325 kPa

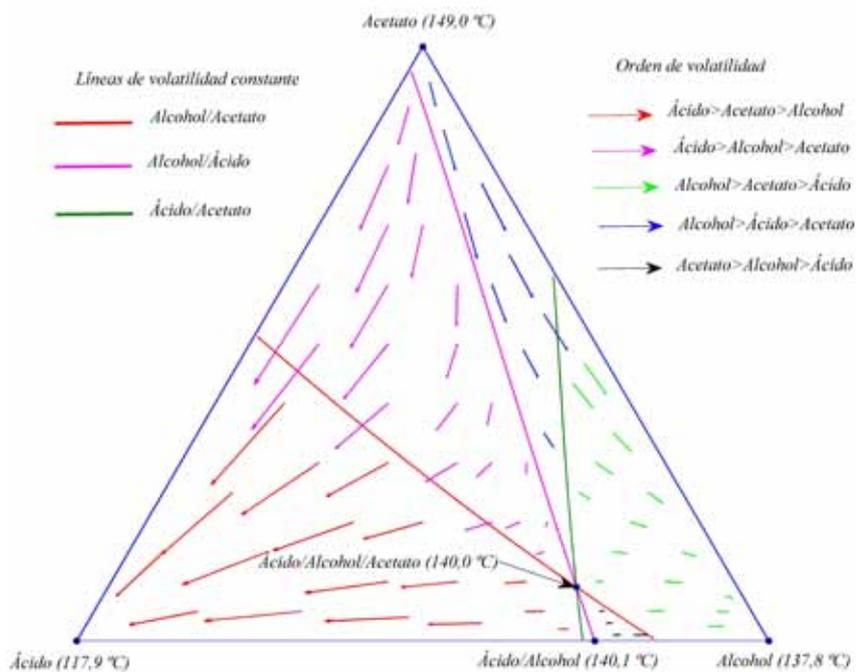


Figura 2. Campo de volatilidades para el sistema ácido acético-pentanol-amilacetato e ilustración de la localización del azeótropo ternario a 101,325 kPa

Tabla 1. Temperaturas de ebullición y composiciones de los azeótropos en el sistema ácido acético-pentanol-acetato de amilo a 101,325 kPa

Azeótropo	Temperatura (°C)	Fracción molar
Ácido-Alcohol	140,1	(0,2517; 0,7483)
	140,1	(0,2585; 0,7415)
Ácido-Alcohol-Acetato	140,0	(0,2326; 0,6766; 0,0908)
	139,9	(0,2225; 0,6108; 0,1667)

* En negrita los valores reportados por Tang *et al.* (2005).

Tabla 2. Temperatura y composición del azeótropo binario heterogéneo entre el acetato de amilo y el agua a 101,325 kPa

Azeótropo	Temperatura (°C)	Fracción molar
Agua-Acetato	95,2	(0,8388; 0,1612)
	95,2	(0,8340; 0,1660)

* En negrita los valores experimentales reportados por Horsley (1973).

Las transformaciones de la sección 2.2 pueden ser adaptadas para localizar la binodal líquido-líquido por la eliminación de las relaciones asociadas con el ELV. La figura 5 muestra el ELL a dos temperaturas seleccionadas para ilustrar la transición de la región heterogénea desde un comportamiento donde ningún par de componentes es parcialmente soluble (tipo isla o tipo V) a un comportamiento donde un par de componentes resulta parcialmente soluble (tipo I). No resulta sorprendente, entonces, que la envolvente LLV sea del tipo I, según se muestra en la figura 6.

De acuerdo con la figura 6, la estructura del ELLV admite la posibilidad de configurar una columna de destilación para que en una sección intermedia se tenga la separación de fases líquidas, lo que resultaría bastante singular. Se observa que una porción de la línea de vapor se encuentra en el interior de la binodal, y la porción mayor, fuera. Las composiciones sobre la curva de vapor fuera de la binodal se condensan para dar líquidos homogéneos. El sistema no presenta azeótropos y no existen en el espacio de composiciones las curvas de volatilidad igual a la unidad.

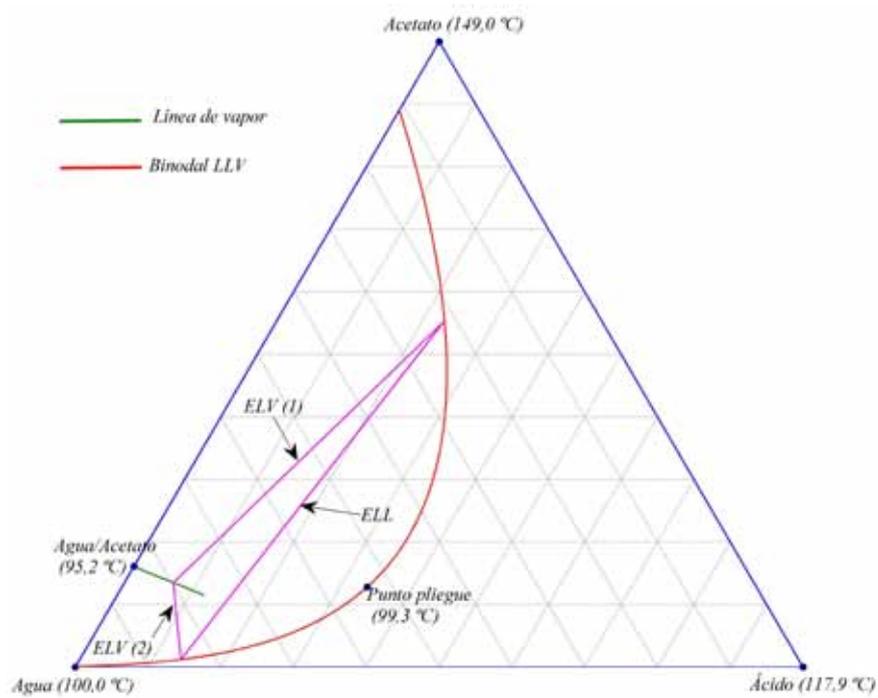


Figura 3. Equilibrio líquido-líquido-vapor para el sistema agua-ácido acético-acetato de amilo a 101,325 kPa. Localización del punto de pliegue y la línea de vapor

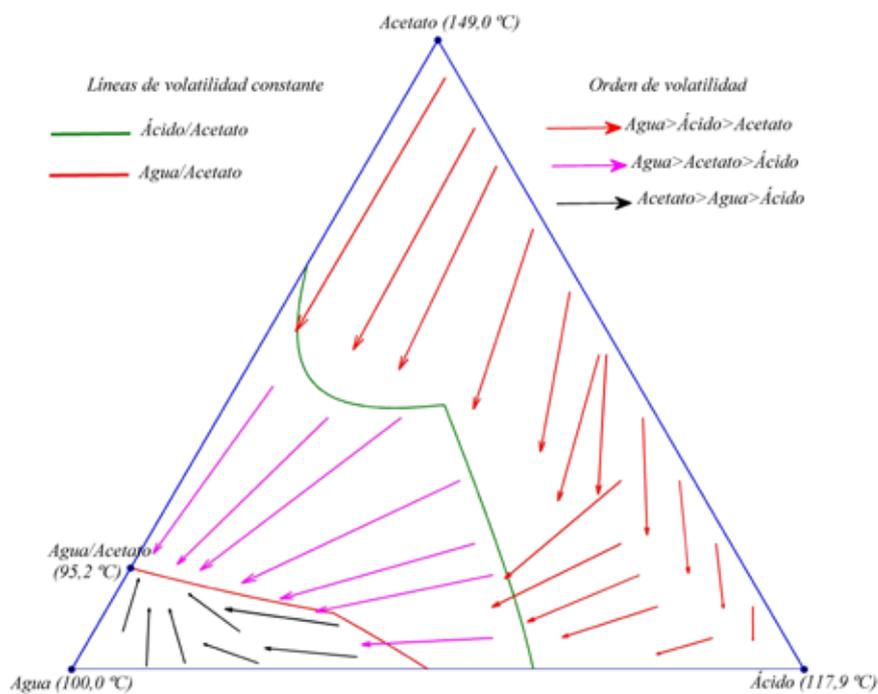


Figura 4. Campo de volatilidades para el sistema agua-ácido acético-amilacetato a 101,325 kPa

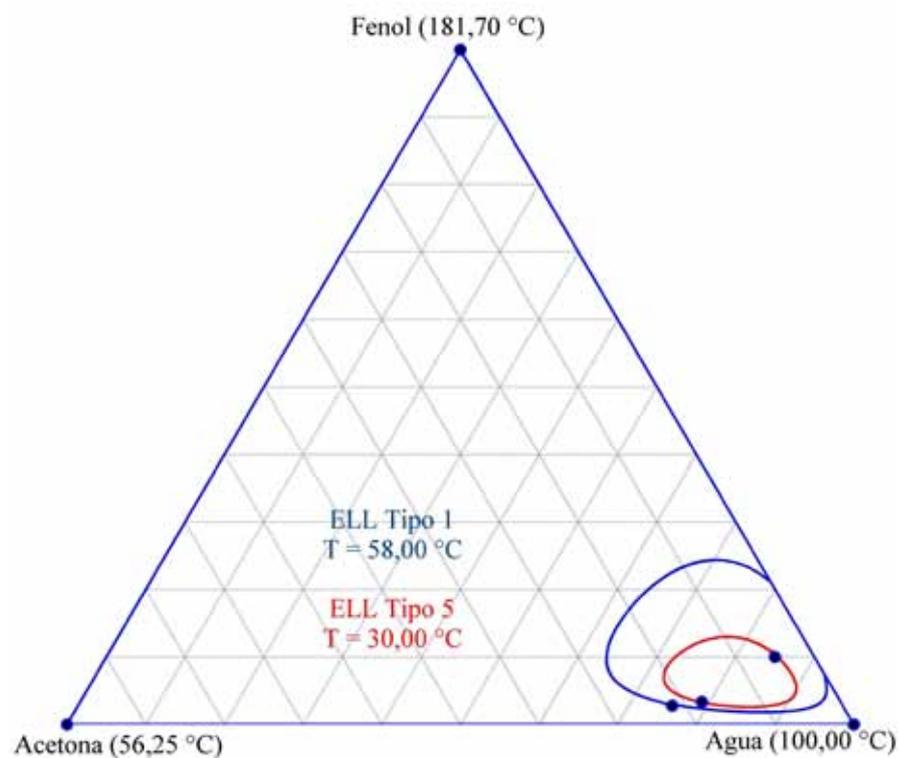


Figura 5. Equilibrio líquido-líquido para las soluciones de acetona-agua-fenol a 30 °C y 58 °C. Transición del ELL tipo isla al ELL tipo I

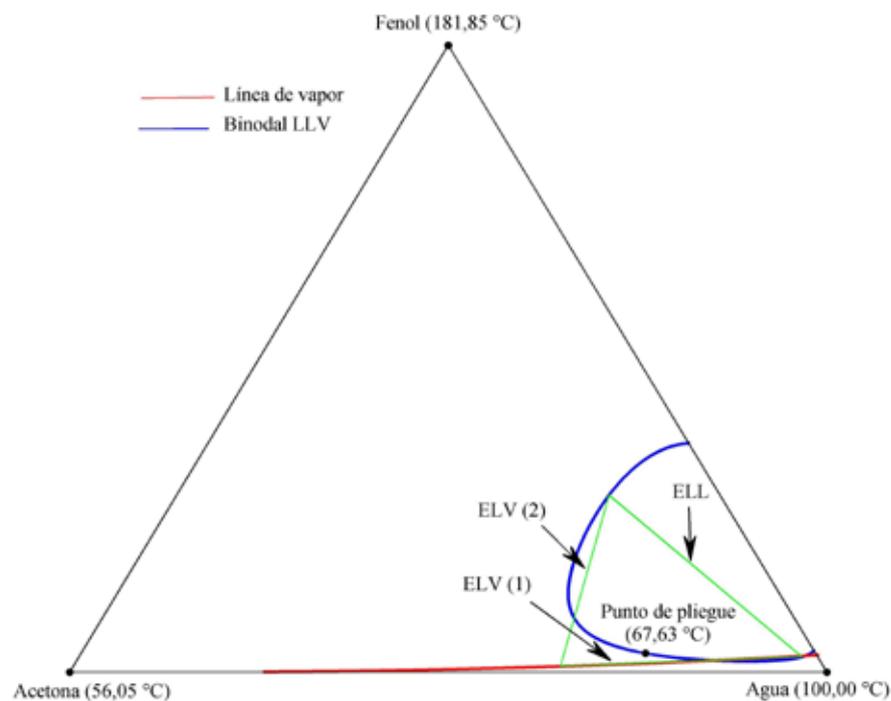


Figura 6. Equilibrio líquido-líquido-vapor para las soluciones de acetona-agua-fenol a 101,325 kPa



4. CONCLUSIONES

El principal aporte del trabajo consiste en proponer una metodología para transformar las ecuaciones de los problemas del equilibrio de fases en homotopías termodinámicas que pueden ser resueltas numéricamente con la teoría de los métodos de continuación.

Las transformaciones expuestas son herramientas novedosas para la caracterización termodinámica. Proporcionan la localización de todos los azeótropos de un sistema ternario y clasifican el espacio de concentraciones en regiones según el orden de volatilidad al trazar las curvas de volatilidad igual a la unidad. También localizan las envolventes LL y LLV, con sus respectivos puntos críticos, al trazar las curvas de fracción de extracto.

Casi cualquier problema del equilibrio de fases es susceptible de deformación en un parámetro y, en este sentido, las posibilidades de aplicación sólo están limitadas por la creatividad de los ingenieros. El punto central en este trabajo no consiste en el trazado de la trayectoria, sino en las manipulaciones necesarias para definir las deformaciones.

Se destacan la localización de los azeótropos tipo silla y los puntos de pliegue de las envolventes como cualidades positivas en la metodología. Esto sugiere la idea de ampliar los alcances para incluir el caso general de los puntos críticos. En la actualidad el Grupo de Procesos de Separación no Convencionales (GPS) del que forman parte los autores trabaja en ese sentido.

NOMENCLATURA

- h : Función de discrepancia
 K : Coeficiente de distribución
 p : Presión
 T : Temperatura
 X : Vector de variables intensivas sin incluir el parámetro

- x : Fracción molar en la fase líquida
 y : Fracción molar en la fase gaseosa
 Z : Vector aumentado
 z : Composición global de la fase líquida
 α : Volatilidad relativa
 ψ : Fracción de extractos
 λ : Vector de variables intensivas totales del problema

Superíndices

- E : Se refiere a la fase de extractos
 R : Composición en la fase de refinados
 $l-l$: Se refiere al equilibrio líquido-líquido
 T : Traspuesta de la matriz

Subíndice

- m : Se refiere al número del componente ($m = 1, 2, 3$).

REFERENCIAS

- Allgower, E. L. and Georg, K. *Introduction to numerical continuation methods*. USA: Colorado State University/Springer, 1990. 388 p.
- Bausa, J. and Marquardt, W. "Quick and reliable phase stability test in VLLE flash calculations by homotopy continuation". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 24, No. 11, 2000, pp. 2447-2456.
- Bruggemann, S.; Oldenburg, J.; Zahng, P. and Marquardt, W. "Robust dynamic simulation of three-phase reactive batch distillation columns". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, No. 14, 2004, pp. 3672-3684.
- Cairns, B. P. and Furzer, I. A. "Multicomponent three-phase azeotropic distillation. 2. Phase-stability and phase-splitting algorithms". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29, No. 7, 1990, pp. 1364-1382.
- Chiang, S. F.; Lin, K. C.; Ching, Y. and Wong, D. "Design alternatives for the amyl acetate process: coupled reactor/column and reactive distillation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, No. 13, 2002, pp. 3233-3246.
- Davidenko, D. "On a new method of numerical solution of systems of nonlinear equations". *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 88, 1953, pp. 601-602.

- Duque, M.; Quintero J. D.; Fontalvo J. y Gómez M. A. "Elementos para la intensificación del proceso de producción de acetato de amilo utilizando tecnología de membranas". *Ponencia. XXV Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Medellín, Colombia. 2009.
- Fredenslund, A.; Jones, R. L. and Prausnitz, J. M. "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures" *AIChE Journal*, vol. 21, No. 6, 1975, pp. 1086-1099.
- Giessler, S.; Danilov, R.; Pisarenko, R. Y. and Serafimov, L. A.; Hasebe S. and Hashimoto I. "Systematic structure generation for reactive distillation processes". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 25, No. 1, 2001, pp. 49-60.
- Hayden J. G. and O'Connell J. P. "A generalized method for predicting second virial coefficients". *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 14, No. 3, 1975, pp. 209-216.
- Henley, E. J. y Rosen, E. M. *Cálculo de balances de materia y energía*. Barcelona: Reverté, 1979, pp. 359-384.
- Henley, E. J. y Seader J. D. *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. México: Reverté, 1988, pp. 295-324.
- Horsley, L. H. *Azeotropic data-III*. Washington D.C.: American Chemical Society. 1973, 383 p.
- Jalali, F.; Seader, J. D. and Khalegi, S. "Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 32, No. 10, 2008, pp. 2333-2345.
- Kincaid, D. and Cheney W. *Numerical analysis mathematics of scientific computing*. USA: Brooks/Cole, 1991, pp. 226-269.
- Kiva, V. N; Hilmen, E. K. and Skogestad, S. "Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey". *Chemical Engineering Science*, vol. 58, No. 10, 2003, pp. 1903-1953.
- Kovach, J. W. "Heterogeneous azeotropic distillation-homotopy-continuation methods". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 11, No. 6, 1987, pp. 593-605.
- Lin, W. J.; Seader, J. D. and Wayburn, T. L. "Computing multiple solutions to systems of interlinked separation columns". *AIChE Journal*, vol. 33, No. 6, 1987, pp. 886-897.
- Maier, R. W.; Brennecke, J. F. and Stadtherr M. A. "Reliable computation of reactive azeotropes". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 24, No. 1, 2000, pp. 1851-1858.
- Petlyuk, F. B. and Danilov, R. "Synthesis of separation flowsheets for multicomponent azeotropic mixtures on the basis of the distillation theory. Synthesis: Finding optimal separation flowsheets". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 34, No. 5, 2000, pp. 444-456.
- Petlyuk, F. B. *Distillation theory and its application to optimal design of separation units*. UK: Cambridge University Press, 2004. 336 pp.
- Pham, H. N. and Doherty, M. F. "Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations-II. Residue curve maps". *Chemical Engineering Science*, vol. 45, No. 7, 1990a, pp. 1837-1843.
- Pham, H. N. and Doherty, M. F. "Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations-III. Column sequences". *Chemical Engineering Science*, vol. 45, No. 7, 1990b, pp. 1845-1854.
- Prausnitz, J. M.; Anderson, T. F.; Grens, E. A.; Eckert, C. A.; Hsieh, R. and O'Connell, J. P. *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*. USA: Prentice Hall, 1980, pp. 160-178.
- Radulescu, G.; Gangadwala, J.; Paraschiv, N.; Kienle, A. and Sundmacher, K. "Dynamic of reactive distillation processes with potential liquid phase splitting based on equilibrium stage models". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 33, No. 3, 2009, pp. 590-597.
- Renon, H. and Prausnitz, J. M. "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures". *AIChE Journal*, vol. 14, No. 1, 1968, pp. 135-144.
- Serafimov, L. A. and Pisarenko, Yu. A. " $\alpha = 1$ Manifolds in two-phase multicomponent systems". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 38, No. 3, 2004, pp. 243-250.
- Seydel, R. and Hlavacek, V. "Role of continuation in engineering analysis". *Chemical Engineering Science*, vol. 42, No. 6, 1987, pp. 1281-1295.
- Steyer, F.; Flockerzi, D. and Sundmacher, K. "Equilibrium and rate-based approaches to liquid-liquid phase splitting calculations". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 30, 2005, pp. 277-284.
- Storonkin, A. V. and Smirnova, N. A. "The thermodynamics of multicomponent heterogeneous systems. VI. Distillation curves in the miscibility gap of ternary systems". *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 37, No. 3, 1963, pp. 601-607.
- Tang, Y. T.; Chen, Y. W.; Huang, H. P.; Yu, C. C.; Hung, S. B. and Lee, M. J. "Design of reactive distillations for acetic acid esterification". *AIChE Journal*, vol. 51, No. 6, 2005, pp. 1683-1699.



- Vickery, D. J. and Taylor, R. "Path-following approaches to the solution of multicomponent, multistage separation process problems". *AIChE Journal*, vol. 32, No. 4, 1986, pp. 547-556.
- Wasykiewicz, S. K.; Doherty M. F. and Malone, M. F. "Computing all homogeneous and heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, No. 12, 1999, pp. 4901-4912.
- Widagdo S. and Seider W. D. "Azeotropic distillation". *AIChE Journal*, vol. 42, No. 1, 1996, pp. 96-130.
- Yaws, C. L. *Yaws' Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds: physical, thermodynamic and transport properties for 5,000 organic chemical compounds*. Norwich, N.Y: Knovel, 2003.
- Yermakova, A. and Anikeev, V. I. "Analysis of the CSTR with two-phase flow under phase equilibrium conditions". *Chemical Engineering Science*, vol. 60, 2005, pp. 3199-3206.